

Lubricant and use thereof.

Patent Number: ☐ EP0384282, B1, B2

Publication
date: 1990-08-29

Inventor(s): GROSSE BOWING WALTER DR; FALTER WOLFGANG DR; SCHMITZ KARL-HEINZ

Applicant(s):: HENKEL KGAA (DE)

Requested
Patent: ☐ DE3905548

Application
Number: EP19900102866 19900214

Priority Number
(s): DE19893905548 19890223

IPC
Classification: C10M105/60 ; C10M173/02 ; C10N40/00

EC
Classification: C10M133/06, C10M173/02, C02F9/00H4

Equivalents: AU5091990, AU624920, BR9007155, CA2047199, ☐ EP0593420 (WO9010053),
ES2069612T, ☐ FI97236B, ☐ FI97236C, GR3015641T, JP2807081B2, JP4503685T,
NZ232565, ☐ PT93219, ☐ WO9010053, ZA9001361

Abstract

Disclosed is a lubricant based on amines and, where appropriate, the usual thinners or auxiliaires/additives, the lubricant containing at least one secondary and/or tertiary amine and/or salts of such amines and the proportion of amines in the whole composition being 1 to 100 % by wt. Lubricants of this kind are preferably used as chain lubricants in the food industry, particularly for automatic chain and belt lubrication installations.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

THIS PAGE BLANK (USPTO)

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenl gungsschrift**
⑪ **DE 3905548 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 39 05 548.5
㉑ Anmeldetag: 23. 2. 89
㉒ Offenlegungstag: 6. 9. 90

⑤ Int. Cl. 5:
C 10 M 175/04

C 10 M 105/58
A 01 N 33/02
C 11 D 7/32
B 65 G 45/02
B 65 G 45/10
// C10M 175/04,
105/58(C10N 40:04,
40:22,30:16,
30:18)A61L 2/16

DE 3905548 A 1

㉑ Anmelder:
Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

㉒ Erfinder:
Schmitz, Karl-Heinz, 4000 Düsseldorf, DE; Große
Böwing, Walter, Dr., 4047 Dormagen, DE; Falter,
Wolfgang, Dr., Lichtenbusch, BE

⑤4 **Schmiermittel und seine Verwendung**

Offenbart wird ein Schmiermittel auf Basis von Aminen und gegebenenfalls üblichen Verdünnungsmitteln oder Hilfs- bzw. Zusatzstoffen, welches mindestens ein sekundäres und/oder tertiäres Amin und/oder Salze derartiger Amine enthält, wobei der Anteil der Amine an der Gesamtformulierung 1 bis 100 Gew.-% beträgt. Derartige Schmiermittel werden vorzugsweise als Kettengleitmittel in der Lebensmittelindustrie, insbesondere für automatische Ketten- und Bandschmieranlagen, verwendet.

DE 3905548 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Schmiermittel auf Basis von Aminen und gegebenenfalls üblichen Verdünnungsmitteln oder Hilfs- bzw. Zusatzstoffen, welches mindestens ein sekundäres und/oder tertiäres Amin und/oder Salze derartiger Amine enthält.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung derartiger Schmiermittel als Kettengleitmittel in der Lebensmittelindustrie. Insbesondere finden die erfindungsgemäßen Schmiermittel hier Verwendung zum Schmierren, Reinigen und Desinfizieren von automatischen Ketten- und Bandschmieranlagen, die beim Abfüllen von Lebensmitteln, vorzugsweise Getränken, in Glas- und Kunststoffflaschen, Dosen, Gläser, Fässer, Getränkecontainer (KEG), Papier- und Pappbehälter und dergleichen eingesetzt werden.

In Flaschenkellern und Faßkellern von Getränkebetrieben sowie bei der Abfüllung von Lebensmitteln werden für den Transport der entsprechenden Gefäße üblicherweise Plattentransportbänder oder andere Förderanlagen benutzt, die mit geeigneten wäßrigen Schmiermittelzubereitungen über Tauchschmieranlagen oder neuerdings auch über automatische Bandschmiererysteme geschmiert und sauber gehalten werden.

Während Tauchschmieranlagen kaum Probleme hinsichtlich der anwendungstechnischen Eigenschaften bei der Wahl des Schmiermittels bereiten, sind es Ausfällungen schwerlöslicher Salze und mikrobiologische Ablagerungen, die in den Düsen und Filtern der zentralen Schmieranlagen den kontinuierlichen Betrieb des Abfüllens von Lebensmitteln, insbesondere Getränken, beträchtlich stören können, so daß die Anlagen nach einer gewissen Betriebsdauer stets abgeschaltet und gereinigt werden müssen.

Die bisher als Schmiermittel eingesetzten Kettengleitmittel basieren einerseits auf Fettsäuren in Form ihrer wasserlöslichen Alkali- oder Alkanolaminsalze oder auf Fettaminen in Form ihrer organischen oder anorganischen Salze.

Während beide Substanzklassen in der Tauchschmierung problemlos anwendbar sind, zeigen sie in den heute üblichen zentralen Kettenschmiererystemen eine Reihe von Nachteilen. So beschreibt die DE-OS 23 13 330 Schmiermittel auf Seifenbasis, die wäßrige Mischungen von C_{16} – C_{18} -Fettsäuresalzen und oberflächenaktiven Substanzen enthalten. Derartige Schmiermittel auf Seifenbasis weisen folgende Nachteile auf:

1. Es kommt zu einer Reaktion mit der Wasserhärte, also den Erdalkali-Ionen, und anderen Wasserinhaltsstoffen unter Bildung schwerlöslichen Metallseifen, den sogenannten primären Erdalkaliseifen.
2. Es kommt zu einer Reaktion zwischen diesen Schmiermitteln auf Seifenbasis und in Wasser oder dem abzufüllenden Gut gelöstem Kohlendioxid.
3. Die so erzeugte Anwendungslösung ist stets keimfördernd.
4. Bei Anwendung von hartem Wasser sind Ionenaustauscher als zusätzliche Keimquelle oder der Einsatz hochkomplexierungsmittelhaltiger Produkte erforderlich, was wiederum ökologisch bedenklich ist.
5. Es kommt zu vermehrter Schaumbildung, was insbesondere Probleme am Bottle-Inspector (automatische Flaschenkontrolle) hervorruft und zu einem eventuellen Eindringen dieser Schmiermittel in das Transportbehältnis führt.
6. Die meisten dieser Produkte sind lösungsmittelhaltig.
7. Die Reinigungswirkung dieser Produkte ist schlecht, so daß eine separate diskontinuierliche Reinigung stets notwendig ist.
8. Derartige Schmiermittelzubereitungen auf Seifenbasis zeigen ein pH-abhängiges Leistungsverhalten.
9. Schmiermittelzubereitungen auf Seifenbasis zeigen weiterhin eine Wassertemperatur-Abhängigkeit.
10. Schmiermittel auf Seifenbasis zeigen nur eine geringe Lagerstabilität, insbesondere bei niederen Temperaturen.
11. Das in vielen Produkten enthaltene EDTA (Ethyldiamintetraacetat) ist bekanntermaßen nur schlecht biologisch abbaubar.
12. Derartige Schmiermittelzubereitungen auf Seifenbasis sind nicht für alle Transportgüter aus Kunststoff geeignet, da es bei Anwendung dieser Mittel in vielen Fällen zu Spannungsrißkorrosionen am Transportgut kommt.

Neben diesen Schmiermitteln auf Seifenbasis werden ansonsten hauptsächlich solche auf Basis von primären Fettaminen verwendet. So beschreibt die DE-OS 36 31 953 ein Verfahren zum Schmieren von kettenförmigen Flaschentransportbändern in Getränkeabfüllbetrieben, insbesondere in Brauereien, sowie zum Reinigen der Bänder mittels eines flüssigen Reinigungsmittels, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die kettenförmigen Flaschentransportbänder mit Bandschmiermitteln auf Basis neutralisierter primärer Fettamine, die vorzugsweise 12 bis 18 C-Atome aufweisen und einen ungesättigten Anteil von mehr als 10% enthalten, schmiert und die Flaschentransportbänder mit kationischen Reinigungsmitteln, nämlich quaternären Ammoniumverbindungen wie Alkyltrimethylammonium-, Dialkyldimethylammonium- und Alkyldimethylbenzylammoniumchloriden oder organischen Säuren reinigt.

Die Hauptnachteile dieses Verfahrens sind:

1. Die Reaktion mit Anionen des Wassers, insbesondere mit Sulfaten, Bicarbonaten, Phosphaten und Carbonaten aus alkalischen Wässern sowie anderen Wasserinhaltsstoffen.
2. Eine starke Reaktion mit in Wasser gelöster Kohlensäure zu schwerlöslichen Ammoniumcarbonaten, beispielsweise bei kohlensäurehaltigen Getränken.
3. Es müssen zwangsläufig Lösungsvermittler eingesetzt werden.
4. Die Reinigung des Sprüh- und Verteilsystems ist in regelmäßigen Abständen notwendig; ansonsten verstopft das gesamte System und wird somit unbrauchbar.

5. Bei Schmiermitteln auf Basis von primären Fettaminen ist kein kontinuierlicher 24-Stunden-Betrieb möglich.
6. Der Einsatz von korrosionsfördernden und ätzenden Säuren zur Systemreinigung führt bei den zum Teil nur aus Chromstählen oder Buntmetallen bestehenden Bestandteilen des Sprühsystems zu Korrosionsschäden.
7. Für die regelmäßige Reinigung des Sprüh- und Verteilsystems ist stets ein hoher apparativer Aufwand erforderlich.
8. Bei der Verwendung derartiger primärer Fettamine als Schmiermittel können die Anlagen nur mit einer geringen Flexibilität gefahren werden bzw. in vielen Fällen läßt sich dieses Verfahren nicht anwenden, da in bestehenden Anlagen oftmals Vormischbehälter vorhanden sind.
9. Der Einsatz von primären Fettaminen und die hierfür erforderlichen zwei Verfahrensschritte — einerseits Schmierem, andererseits Reinigen — erfordern hohe apparative Investitionskosten.
10. Schließlich ergibt sich durch den Einsatz der primären Amine und der niederen Alkylsäuren, wie beispielsweise Essigsäure, die für den Reinigungsschritt erforderlich sind, auch eine erhebliche Geruchsbelastung.

Die Hauptnachteile der obengenannten Verfahren sind somit einerseits die starke Wasserabhängigkeit der Schmiermittel auf Seifenbasis und die regelmäßig notwendige Systemreinigung beim Einsatz von Schmiermitteln auf Basis von primären Aminen. Die Ausfällungen, die in beiden Verfahren des Standes der Technik auftreten, müssen dabei entfernt werden. Zur Entfernung benutzt man eine einfache Säure-Base-Reaktion. Im Falle der Seifenprodukte auf Fettsäurebasis werden hierzu alkalische, komplexmittelhaltige Reiniger eingesetzt und als technische Äquivalente dazu werden bei Produkten auf Basis primärer Fettamine organische oder anorganische Säuren als Reiniger eingesetzt.

Schließlich sind im Stand der Technik weitere Kettenschmiermittel bekannt, die die vorstehend beschriebenen Nachteile nicht aufweisen. So beschreibt die europäische Patentschrift 00 44 458 Schmiermittelzubereitungen, die praktisch frei von Fettsäureseifen sind und die weiterhin ein carboxyliertes nichtionisches Tensid und ein Acylsarcosinat enthalten. Der pH-Wert dieser Produkte beträgt 7 bis 11 und liegt somit vorzugsweise in neutralen bis alkalischen Bereich.

Die deutsche Patentanmeldung P 38 31 448.7 (unveröffentlicht) betrifft schließlich wäßrige, klarwasserlösliche, seifenfreie Schmiermittelzubereitungen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Schmiermittelzubereitungen, insbesondere als Schmiermittel zum Transport von Glasflaschen oder Polyethylenterephthalat-Flaschen. Die im wesentlichen neutralen wäßrigen Schmiermittelzubereitungen (pH im Bereich von 6 bis 8) enthalten Alkylbenzolsulfonate, alkoxylierte Alkanolphosphate und Alkancarbonsäuren, gegebenenfalls neben üblichen Lösungsvermittlern, Lösungsmitteln, Entschäumungsmitteln und Desinfektionsmitteln.

Allerdings zeigen auch diese beiden oben beschriebenen Produkte noch folgende drei Nachteile:

1. Sie sind mikrobiologisch ungünstig, da sie hervorragende Wachstumsbedingungen für Mikroorganismen schaffen.
2. Weiterhin zeigen sie nur eine geringe Reinigungskraft.
3. Schließlich weisen sie ein schwer zu kontrollierendes Schaumverhalten auf.

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, eine neue Schmiermittelzubereitung, insbesondere ein Kettengleitmittel, bereitzustellen, die die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist, d. h. derartige Schmiermittel sollen sowohl einen guten Reibwert, also eine ausgezeichnete Schmierwirkung, ein geringes Schaumverhalten, eine gute Reinigungswirkung und eine gute mikrobizide Wirkung aufweisen.

Diese Aufgabe wird durch die erfindungsgemäßen Schmiermittel gelöst, die mindestens ein sekundäres und/oder tertiäres Amin und/oder Salze derartiger Amine enthalten.

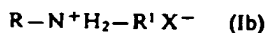
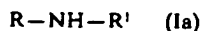
Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen Schmiermittel nicht die Nachteile, die mit Schmiermitteln auf Basis primärer Fettamine verbunden sind. Dies ist umso unerwarteter, als sekundäre und tertiäre Amine üblicherweise nur graduelle Unterschiede gegenüber den Eigenschaften primärer Amine zeigen.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit ein Schmiermittel auf Basis von Aminen und gegebenenfalls üblichen Verdünnungsmitteln oder Hilfs- bzw. Zusatzstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens ein sekundäres und/oder tertiäres Amin und/oder ein Salz derartiger Amine enthält, wobei der Anteil der Amine an der Gesamtformulierung 1 bis 100 Gew.-% beträgt.

Diese Schmiermittel zeigen in Form ihrer wäßrigen Lösungen entweder eine Klarlösung oder eine Opaleszenz.

Hinsichtlich ihrer Anwendungseigenschaften zeigen die erfindungsgemäßen Schmiermittel einen guten Reibwert, ein geringes Schaumverhalten, eine gute Reinigungswirkung sowie gute mikrobizide Eigenschaften.

Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das Schmiermittel mindestens ein sekundäres Amin der allgemeinen Formel (Ia) oder (Ib)



wobei die Reste R und R' jeweils unabhängig voneinander bedeuten:

- einen substituierten oder unsubstituierten, linearen oder verzweigten, gesättigten oder einfach oder mehrfach ungesättigten Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen, der als Substituenten mindestens einen Amin-, Imin-, Hydroxy-, Halogen- und/oder Carboxyrest aufweisen kann,
- einen substituierten oder unsubstituierten Phenylrest, der als Substituenten mindestens einen Amin-, Imin-, Hydroxy-, Halogen-, Carboxy- und/oder einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder einfach oder mehrfach ungesättigten Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen aufweisen kann,

und X^- ein Anion aus der Gruppe Amidosulfonat, Nitrat, Halogenid, Sulfat, Hydrogencarbonat, Carbonat, Phosphat oder



bedeutet, wobei der Rest R^2 für

- Wasserstoff,
- einen substituierten oder unsubstituierten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen oder Alkenylrest mit 2 bis 20 C-Atomen, die als Substituenten mindestens einen Hydroxy-, Amin- oder Iminrest aufweisen können, oder
- einen substituierten oder unsubstituierten Phenylrest, der als Substituenten einen Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen aufweisen kann,

steht.

In den vorstehend genannten allgemeinen Formeln (Ia) und (Ib) kommen als Substituenten R und R^1 somit die folgenden Reste in Frage:

n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl, n-Octadecyl, n-Nonadecyl, n-Eicosyl, n-Uneicosyl und n-Docosyl sowie die verzweigt-kettigen Isomere der genannten Alkylreste. Anstelle der gesättigten Alkylreste können R und R^1 auch die entsprechenden — einfach oder mehrfach — ungesättigten Alkylreste bedeuten, die gleichfalls linear oder verzweigt sein können. Die vorstehend angeführten Reste können auch substituiert sein, wobei als Substituenten eine oder mehrere Amin-, Imin-, Hydroxy-, Halogen- oder Carboxygruppen in Frage kommen. Darüber hinaus können die Reste R und R^1 auch Phenylreste bedeuten, die gleichfalls mit einer oder mehreren Amin-, Imin-, Hydroxy-, Halogen- oder Carboxygruppen substituiert sein können. Auch Alkylphenylreste kommen für R und R^1 in Frage, wobei der Alkylrest 6 bis 22 C-Atome enthalten und gleichfalls linear oder verzweigt, gesättigt oder einfach oder mehrfach ungesättigt sein kann. Als Halogensubstituenten sind in allen Fällen Chlor oder Brom bevorzugt.

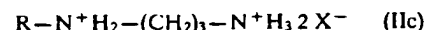
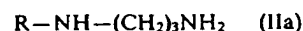
Als Beispiele für sekundäre Amine vom Typ der allgemeinen Formel (Ia), die im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt sind, seien genannt: Dicocosfettalkyl-amin, Distearyl-amin und Ditalgfettalkyl-amin.

Als Anion X^- kommen — neben den bereits aufgeführten anorganischen Anionen — auch Anionen organischer Säuren vom Typ $R^2 - COO^-$ in Frage. Der Rest R^2 kann hierbei auch Wasserstoff und niedere Alkyl- bzw. Alkenylreste bedeuten; im übrigen gelten hierfür die vorstehenden Erläuterungen zu R und R^1 in analoger Weise.

Als Beispiele für organische Anionen X^- vom Typ $R^2 - COO^-$ seien genannt: Formiat, Acetat, Oleat, Glycolat, Lactat, Gluconat, Benzoat und Salicylat.

Als Beispiele für sekundäre Amine vom Typ der allgemeinen Formel (Ib), die gleichfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt sind, kommen die vorstehend angeführten Verbindungen vom Typ der allgemeinen Formel (Ia) in Form ihrer Salze mit den zuvor genannten organischen Anionen in Frage.

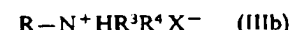
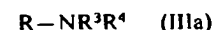
Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das Schmiermittel mindestens ein sekundäres Diamin der allgemeinen Formeln (IIa), (IIb) oder (IIc)



wobei die Reste R und X^- jeweils die vorstehend für die allgemeinen Formeln (Ia) und (Ib) angegebenen Bedeutungen haben.

Als Beispiele für sekundäre Diamine vom Typ der allgemeinen Formeln (IIa), (IIb) und (IIc), die im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt sind, seien genannt: N-Lauryl-propyldiamin und N-Talgfettalkyl-propyldiamin, jeweils in Form der freien Amine sowie in Form der Acetat-Salze.

Gemäß einer dritten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das Schmiermittel mindestens ein tertiäres Amin der allgemeinen Formeln (IIIa) oder (IIIb)



wobei die Reste R und X^- jeweils die für die allgemeinen Formeln (Ia) und (Ib) angegebenen Bedeutungen

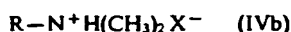
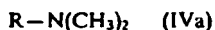
haben und die Reste R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander bedeuten:

- einen substituierten oder unsubstituierten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen oder Alkenylrest mit 2 bis 20 C-Atomen, die als Substituenten mindestens einen Hydroxy-, Amin- oder Iminrest aufweisen können, oder
- einen substituierten oder unsubstituierten Phenylrest, der als Substituenten einen Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen aufweisen kann.

Für die Reste R^3 und R^4 gelten wieder sinngemäß diejenigen Erläuterungen, die vorstehend im Zusammenhang mit den Resten R und R^1 gemacht worden sind.

Als Beispiele für tertiäre Amine vom Typ der allgemeinen Formeln (IIa) und (IIb), die im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt sind, seien genannt: N,N-Dipropyl-N-laurylamin und das entsprechende Acetat-Salz.

Im Rahmen dieser dritten Ausführungsform ist es ferner bevorzugt, daß das Schmiermittel mindestens ein tertiäres Amin der allgemeinen Formeln (IVa) oder (IVb)



enthält, wobei die Reste R und X^- jeweils die für die allgemeinen Formeln (Ia) und (Ib) angegebenen Bedeutungen haben.

Als Beispiele für tertiäre Amine vom Typ der allgemeinen Formeln (IVa) und (IVb), die im Rahmen der Erfindung gleichfalls bevorzugt sind, seien genannt: N,N-Dimethyl-N-laurylamin, N,N-Dimethyl-N-hexadecylamin, N,N-Dimethyl-N-cocofettalkylamin, N,N-Dimethyl-N-cetylamin sowie die entsprechenden Acetat-Salze.

Sekundäre und tertiäre Amine, die den vorstehend angegebenen allgemeinen Formeln entsprechen, können nach literaturbekannten Verfahren hergestellt werden und werden im übrigen auch zum Teil als Handelsprodukte angeboten, beispielsweise von der Firma Hoechst AG, Frankfurt am Main, Deutschland, unter der Bezeichnung GENAMIN® oder von der Firma Lonza, Basel, Schweiz, unter der Bezeichnung LONZABAC® 12.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die Schmiermittel sekundäre und/oder tertiäre Amine der vorstehend angeführten allgemeinen Formeln (Ia) bis (IVb), wobei die Reste R, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und X^- die folgenden Bedeutungen aufweisen:

- R und R^1 stehen jeweils unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder einfach oder mehrfach ungesättigten Alkylrest mit 12 bis 18 C-Atomen,
- R^3 und R^4 stehen jeweils unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen oder Alkenylrest mit 2 bis 6 C-Atomen,
- X^- steht für den Rest R^2COO^- , wobei R^2 Wasserstoff, CH_3- , $HO-CH_2-$ oder $CH_3-CH(OH)-$ bedeutet.

Im Sinne der Erfindung sind ferner solche Schmiermittel bevorzugt, die 5 bis 40 Gew.-%, insbesondere 10 bis 20 Gew.-%, an sekundären und/oder tertiären Aminen und/oder Salzen derartiger Amine sowie 95 bis 60 Gew.-%, insbesondere 90 bis 80 Gew.-%, Wasser als Verdünnungsmittel und gegebenenfalls Hilfs- bzw. Zusatzstoffe,

jeweils bezogen auf die Gesamtformulierung, enthalten.

Als Hilfs- und/oder Zusatzstoffe im Sinne der vorliegenden Erfindung kommen insbesondere Lösungsvermittler in Betracht, beispielsweise Alkohole, Polyalkohole, Ether oder Polyether, insbesondere Isopropanol, Butylglykol, Butyldiglykol oder Ethylenglykolether. Die Menge des zu verwendenden Lösungsvermittlers richtet sich im Einzelfall nach dem eingesetzten Amin, der Fachmann wird im Einzelfall die erforderliche Menge an Lösungsvermittler durch Ausprobieren ermitteln. Im allgemeinen sind Zusätze an Lösungsvermittler im Bereich von 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtformulierung, hinreichend.

Als Hilfs- und/oder Zusatzstoffe im Sinne der vorliegenden Erfindung kommen ferner insbesondere nichtionische und/oder anionische Tenside in Betracht, beispielsweise alkoxylierte Fettamine, Fettalkohole, alkoxylierte Fettalkohole und in hydrophilen Lösungsmitteln lösliche Alkylbenzolsulfonate. Diese Tenside können die Benetzung der Ketten und Plattentransportbänder verbessern, sofern dies im Einzelfall erforderlich sein sollte. Im allgemeinen sind Tensid-Zusätze im Bereich von 5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtformulierung, hierfür ausreichend.

Die erfindungsgemäßen Schmiermittel weisen vorzugsweise einen pH-Wert im Bereich von 4 bis 11, insbesondere im Bereich von 5 bis 8, auf. Sofern der pH-Wert des Schmiermittels nicht bereits in diesem Bereich liegt, kann es durch Zugabe einer Säure, vorzugsweise einer Säure mit dem vorstehend definierten Anion X^- , beispielsweise mit Essigsäure oder Ameisensäure, auf den gewünschten Wert eingestellt werden.

Im Sinne der Erfindung ist es ferner bevorzugt, daß die Schmiermittel eine dynamische Viskosität von weniger als 300 mPa · s, insbesondere von weniger als 150 mPa · s und besonders bevorzugt im Bereich von 20 bis 100 mPa · s — jeweils bei 20°C — aufweisen. Eine gesonderte Einstellung der Viskosität auf die genannten Werte ist im allgemeinen nicht erforderlich bzw. erfolgt gegebenenfalls durch Zusatz geeigneter Mengen des Verdünnungsmittels Wasser oder eines Lösungsvermittlers.

Die erfindungsgemäßen Schmiermittel lassen sich durch einfaches Vermischen der Aminkomponenten, gege-

benenfalls unter Zusatz von Wasser und der genannten Hilfs- bzw. Zusatzstoffe, herstellen.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die Schmiermittel:

- 5 a) 2 bis 10 Gew.-% eines sekundären Amins der allgemeinen Formeln (IIb) und/oder (IIc),
- b) 2 bis 10 Gew.-% eines tertiären Amins der allgemeinen Formeln (IIIb) und/oder (IVb),
- c) Rest: Wasser und gegebenenfalls Hilfs- bzw. Zusatzstoffe,

wobei die Komponenten a und b im Gewichtsverhältnis von a zu b wie 1 : 2 bis 3 : 1, vorzugsweise 2 : 1, vorliegen. Eine solche Kombination erweist sich im Hinblick auf Schmierwirkung und Schauminhibierung als besonders wirkungsvoll. Als Beispiel für eine solche Kombination sei auf das nachfolgende Beispiel 8 verwiesen.

Die vorliegende Erfindung betrifft schließlich die Verwendung von Schmiermitteln der vorstehend beschriebenen Art als Kettengleitmittel in der Lebensmittelindustrie, insbesondere für automatische Ketten- und Bandschmieranlagen. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der vorstehend beschriebenen Schmiermittel in Form einer 5 bis 40 gew.-%igen, vorzugsweise 1 bis 10 gew.-%igen, wäßrigen Lösung als Kettengleitmittel für automatische Ketten- und Bandschmieranlagen.

Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Schmiermittel jedoch auch mit Vorteil als sogenannte Schneidöle oder Kühlschmierstoffe bei der Metallbearbeitung Verwendung finden.

Die erfindungsgemäßen Produkte verursachen im Gegensatz zu Standard-Seifenprodukten keine Spannungsrißkorrosion und können daher für PET und PC-Gebinde problemlos eingesetzt werden. (PET = Polyethylenterephthalat, PC = Polycarbonat). Besonders bevorzugt für klar-wasserlösliche Konzentrate sind pH-Werte < 8,5.

Beim Einsatz auf Transportbändern in der Lebensmittelindustrie kann mit diesem Produkt und Verfahren ein zusätzlicher Nutzen erzielt werden. Ersetzt man das Schmiermittel am Ende der Produktion durch ein Reinigungsmittel auf Basis organischer oder anorganischer Säuren und läßt die Transporteure, d. h. Ketten oder Bänder, beim Verteilen der Säure laufen, so bildet sich ein sahniger Schaum auf den Bändern und an sonst nur schwer zugänglichen Stellen. Nach einer hinreichenden Einwirkzeit kann der Schaum mit Wasser über das gleiche System abgespült werden. Durch dieses automatische Verfahren kann die sonst häufig regelmäßig durchgeführte manuelle "Einschäumung" und Abspülung mit Nieder-, Mitte- und Hochdruckschaumgeräten entfallen.

Beispiele

Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert. In den erfindungsgemäßen Beispielen 1 bis 4 und 8 bis 17 werden der Reibungswiderstand und das Schaumverhalten von erfindungsgemäßen Schmiermittelformulierungen aufgezeigt. Die Beispiele 5 bis 7 zeigen die gute mikrobizide Wirksamkeit von erfindungsgemäßen Schmiermittelformulierungen. Zum Vergleich dienen die Vergleichsbeispiele 1 bis 6, welche Produkte des Standes der Technik betreffen.

Alle Prozentangaben in den nachstehenden Formulierungs-Beispielen beziehen sich auf Gewichtsprocente.

Die Versuche zur Messung des Reibungswiderstandes, im folgenden kurz "Reibwert" genannt, sind auf einem Technikums-Flaschentransportband unter folgenden Bedingungen durchgeführt worden:

Messung des Reibwiderstandes von 20 mit Wasser gefüllten 0,5 l Euro-Bierflaschen als Zugspannung mit einem Dynamometer.

Flaschentransportgeschwindigkeit: ca. 1 m/s

45 Besprühen des Flaschentransportbandes mit 0,3%iger Bandschmiermittellösung.

Taktzeiten: 20 s Sprühen/20 s Pause.

Sprühleistung der Düsen: 5 l/h.

Der im folgenden angegebene Reibwert "μ" ergibt sich als der Quotient der gemessenen Zugspannung für eine Flasche zum Gewicht der Flasche in Gramm.

50 Weiterhin wurden die Produkte mit Hartwasser (16°d) nach den Bestimmungen der DIN 53 902 getestet.

Das Schaumverhalten wird nach folgenden Klassen beurteilt:

0 = schaumfrei

1 = vereinzelte Schaumblasen

55 2 = geringes Schäumen, nicht störend

3 = Schäumen, störend

4 = starkes Schäumen, nicht akzeptabel, Schaum unter dem Band.

Beispiel 1:

60 15% Lauryl-propyldiamin
85% Wasser

Reibwert: μ = 0,11, Schaumverhalten = 1-2

Beispiel 2:

65 15% Lauryl-propyldiammoniumacetat
85% Wasser

Reibwert: $\mu = 0,11$, Schaumverhalten = 1—2

Beispiel 3:

15% N,N-Dipropyl-N-laurylamin

85% Wasser

Reibwert: $\mu = 0,13$, Schaumverhalten = 2

5

Beispiel 4:

15% N,N-Dipropyl-N-laurylammoniumacetat

85% Wasser

Reibwert: $\mu = 0,13$, Schaumverhalten = 1—2

10

Vergleichsbeispiel 1:

15

(Seifenprodukt nach DE-OS 23 13 330)

14% Fettsäure mit einer Kettenverteilung von 18% C14—18, 25% C-18', 48% C-18'', 7% C-18''' und 2% C-20+

4% KOH

12% Triethanolamin

15% Dodecylbenzosulfonat-triethanolaminsalz

3% Ethylendiamin-30EO-60PO

1% Oleyl-Cetylalkohol

3% Monoethanolamin

2% Ethylendiamintetraacetat (EDTA)

5% iso-Propanol

41% Wasser

Reibwert: $\mu = 0,11$, Schaumverhalten = 4

20

25

Vergleichsbeispiel 2:

30

(Fettaminprodukt nach DE-OS 36 31 953)

18% Essigsäure

50% Cocosamin

11% Triethanolamin

5% Nonylphenol-10-EO

16% Wasser

Reibwert: $\mu = 0,09$, Schaumverhalten = 0

35

40

Vergleichsbeispiel 3:

(seifenfreie Produkte, nach Deutscher Patentanmeldung P 38 31 448.7)

12% C_{12/18}-Fettalkohol-10-EO-phosphat

9% Dodecylsulfonat

10% Harnstoff

10% iso-Propanol

59% Wasser

Reibwert: $\mu = 0,10$, Schaumverhalten = 2

45

50

Für die vorstehenden Vergleichsbeispiele gilt: EO = Ethylenoxid, PO = Propylenoxid.

Die Reinigungswirkung der Produkte auf den Bändern ist visuell als gut zu beurteilen bei den Beispielen 1, 2, 3 und 4, ungenügend dagegen bei den Vergleichsbeispielen 1 und 3.

Alle vorgestellten Schmiermittel sind zum kommerziellen Einsatz geeignet, da der Reibwert $\mu < 0,15$ ist.

55

Desinfektionswirkung:

Die erfindungsgemäßen Schmiermittel zeigen eine ausgesprochen gute mikrobizide Wirksamkeit, wie anhand der durchgeführten Suspensionstests nach DVG (Deutsche Veterinärmedizinische Gesellschaft) angezeigt werden soll:

60

65

Beispiel 5

Lauryl-propylendiamin (15 Gew.-% in Wasser), gemäß Beispiel 1

Teststämme	Keimzahl	Abtötungszeiten in Minuten bei 20° C Konzentration in %:			
		0,07	0,33	0,66	1,67
Staphylococcus aureus K 3212	4×10^8	5	5	5	5
Streptococcus faecium K 3343	5×10^8	5	5	5	5
Proteus mirabilis K 2910	5×10^8	5	5	5	5
Pseudomonas K 1111	1×10^9	15	5	5	5
Escherichia Coli K 2114	6×10^8	15	5	5	5
Candida albicans K 6710	1×10^8	15	5	5	5

Beispiel 6

Lauryl-propylendiammoniumacetat (15 Gew.-% in Wasser), gemäß Beispiel 2

Teststämme	Keimzahl	Abtötungszeiten in Minuten bei 20° C Konzentration in %:			
		0,07	0,33	0,66	1,67
Staphylococcus aureus K 3212	9×10^8	5	5	5	5
Streptococcus faecium K 3343	6×10^8	5	5	5	5
Proteus mirabilis K 2910	1×10^9	5	5	5	5
Pseudomonas K 1111	8×10^8	5	5	5	5
Escherichia Coli K 2114	4×10^8	5	5	5	5
Candida albicans K 6710	3×10^8	5	5	5	5

Beispiel 7

N,N-Dipropyl-N-laurylamin (15 Gew.-% in Wasser), gemäß Beispiel 3

Qualitativer DGHM-Test (Deutsche Gesellschaft für Hygiene und Mikrobiologie) 20° C

Testkeim	Keim- dichte	Konzentration															
		0,33				0,066				0,033				0,0066			
		Zeit:															
		5'	15'	30'	60'	5'	15'	30'	60'	5'	15'	30'	60'	5'	15'	30'	60'
Pseudom. K 1111	3×10^9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
Esch. C. K 2114	2×10^9	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	-	+	+	+	+
Staph. aur.	$2,5 \times 10^9$	-	-	-	-	+	+	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+
Prot. mir.	1×10^9	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+
Cand. alb.	1×10^7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	-

Vergleichsbeispiel 4

(Zusammensetzung siehe Vergleichsbeispiel 1)

Teststämme	Keimzahl	Abtötungszeiten in Minuten bei 20°C Konzentration: 0,33%	5
Pseudomonas K 1111	3×10^8	> 60	10
Escherichia Coli K 2114	2×10^8	> 60	
Klebsiella aerogenes K 2530	5×10^8	> 60	
Lactobacillus brevis K 4111	4×10^8	> 60	
Saccharomyces cerev. K 5011	3×10^7	> 60	15
Hansenula anomala K 5411	5×10^7	> 60	
Aspergillus niger K 7441	9×10^6	> 60	

Vergleichsbeispiel 5

(Zusammensetzung siehe Vergleichsbeispiel 2)

Suspensionstest nach DLG (Deutsche Lebensmittel-Gesellschaft) bei 20°C

Teststämme	Keimzahl	Abtötungszeiten in Minuten bei 20°C Konzentration: 0,3%	25
Pseudomonas K 1111	3×10^8	1	30
Escherichia Coli K 2114	2×10^8	1	
Klebsiella aerogenes K 2530	5×10^8	1	
Lactobacillus brevis K 4111	4×10^8	1	
Saccharomyces cerev. K 5011	3×10^7	2,5	
Hansenula anomala K 5411	5×10^7	10	35
Aspergillus niger K 7441	9×10^6	20	

Vergleichsbeispiel 6

(Zusammensetzung siehe Vergleichsbeispiel 3)

Teststämme	Keimzahl	Abtötungszeiten in Minuten bei 20°C Konzentration: 0,3%	45
Pseudomonas K 1111	3×10^8	> 60	50
Escherichia Coli K 2114	2×10^8	> 60	
Klebsiella aerogenes K 2530	5×10^8	> 60	
Lactobacillus brevis K 4111	4×10^8	> 60	
Saccharomyces cerev. K 5011	3×10^7	> 60	
Hansenula anomala K 5411	5×10^7	> 60	
Aspergillus niger K 7441	9×10^6	> 60	55

Diese Werte zeigen, daß die erfindungsgemäßen Schmiermittel die Vorteile der seifenfreien Schmiermittel (wasserqualitätsunabhängig) mit denen der Schmiermittel auf Basis primärer Amine (Reinigung und Desinfektion) verbinden können. Die Nachteile, insbesondere die regelmäßige Entfernung von Niederschlägen, kann mit diesen erfindungsgemäßen Schmiermitteln verhindert werden.

Beispiel 8:

10% Lauryl-propyldiammoniumacetat
5% N,N-Dimethyl-N-cetylammmoniumacetat
85% Wasser
Reibwert: $\mu = 0,09$, Schaumverhalten = 0

Beispiel 9:

8% Lauryl-propylendiammoniumacetat
 4% N,N-Dipropyl-N-laurylammoniumacetat
 5 88% Wasser
 Reibwert: $\mu = 0,12$, Schaumverhalten = 2—3

Beispiel 10:

10 8% Lauryl-propylendiammoniumacetat
 4% N,N-Dimethyl-N-laurylammoniumacetat
 88% Wasser
 Reibwert: $\mu = 0,10$, Schaumverhalten = 0—1

Beispiel 11:

15 8% Lauryl-propylendiammoniumacetat
 4% N,N-Dimethyl-N-cocofett-ammoniumacetat
 88% Wasser
 20 Reibwert: $\mu = 0,11$, Schaumverhalten = 1

Beispiel 12:

25 8% Lauryl-propylendiammoniumacetat
 4% N,N-Dimethyl-N-hexadecyl-ammoniumacetat
 88% Wasser
 Reibwert: $\mu = 0,11$, Schaumverhalten = 0

Beispiel 13:

30 8% Lauryl-propylendiammoniumacetat
 4% Talgfett-propylendiammoniumacetat
 88% Wasser
 Reibwert: $\mu = 0,11$, Schaumverhalten = 2

Beispiel 14:

35 8% N,N-Dipropyl-N-lauryl-ammoniumacetat
 4% N,N-Dimethyl-N-lauryl-ammoniumacetat
 40 88% Wasser
 Reibwert: $\mu = 0,12$, Schaumverhalten = 1—2

Beispiel 15:

45 8% N,N-Dipropyl-N-lauryl-ammoniumacetat
 4% N,N-Dimethyl-N-cocofett-ammoniumacetat
 88% Wasser
 Reibwert: $\mu = 0,12$, Schaumverhalten = 1—2

Beispiel 16:

50 8% N,N-Dipropyl-N-lauryl-ammoniumacetat
 4% N,N-Dimethyl-N-hexadecyl-ammoniumacetat
 88% Wasser
 55 Reibwert: $\mu = 0,12$, Schaumverhalten = 1

Beispiel 17:

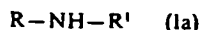
60 8% N,N-Dipropyl-N-lauryl-ammoniumacetat
 4% Talgfett-propylendiammoniumacetat
 88% Wasser
 Reibwert: $\mu = 0,11$, Schaumverhalten = 2

Patentansprüche

65 1. Schmiermittel auf Basis von Aminen und gegebenenfalls üblichen Verdünnungsmitteln oder Hilfs- bzw. Zusatzstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens ein sekundäres und/oder tertiäres Amin und/oder ein Salz derartiger Amine enthält, wobei der Anteil der Amine an der Gesamtformulierung 1 bis

100 Gew.-% beträgt.

2. Schmiermittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens ein sekundäres Amin der allgemeinen Formeln (Ia) oder (Ib)



enthält, wobei die Reste R und R¹ jeweils unabhängig voneinander bedeuten:

- einen substituierten oder unsubstituierten, linearen oder verzweigten, gesättigten oder einfach oder mehrfach ungesättigten Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen, der als Substituenten mindestens einen Amin-, Imin-, Hydroxy-, Halogen- und/oder Carboxyrest aufweisen kann,
 - einen substituierten oder unsubstituierten Phenylrest, der als Substituenten mindestens einen Amin-, Imin-, Hydroxy-, Halogen-, Carboxy- und/oder einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder einfach oder mehrfach ungesättigten Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen aufweisen kann,
- und X⁻ ein Anion aus der Gruppe Amidosulfat, Nitrat, Halogenid, Sulfat, Hydrogencarbonat, Carbonat, Phosphat oder

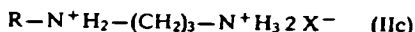
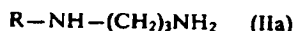


bedeutet, wobei der Rest R² für

- Wasserstoff,
- einen substituierten oder unsubstituierten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen oder Alkenylrest mit 2 bis 20 C-Atomen, die als Substituenten mindestens einen Hydroxy-, Amin- oder Iminrest aufweisen können, oder
- einen substituierten oder unsubstituierten Phenylrest, der als Substituenten einen Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen aufweisen kann,

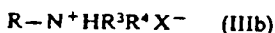
steht.

3. Schmiermittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens ein sekundäres Diamin der allgemeinen Formeln (IIa), (IIb) oder (IIc)



enthält, wobei die Reste R und X⁻ jeweils die für die allgemeinen Formeln (Ia) und (Ib) angegebenen Bedeutungen haben.

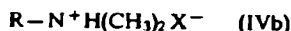
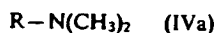
4. Schmiermittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens ein tertiäres Amin der allgemeinen Formeln (IIIa) oder (IIIb)



enthält, wobei die Reste R und X⁻ jeweils die für die allgemeinen Formeln (Ia) und (Ib) angegebenen Bedeutungen haben und die Reste R³ und R⁴ jeweils unabhängig voneinander bedeuten:

- einen substituierten oder unsubstituierten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen oder Alkenylrest mit 2 bis 20 C-Atomen, die als Substituenten mindestens einen Hydroxy-, Amin- oder Iminrest aufweisen können, oder
- einen substituierten oder unsubstituierten Phenylrest, der als Substituenten einen Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen aufweisen kann.

5. Schmiermittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens ein tertiäres Amin der allgemeinen Formeln (IVa) oder (IVb)



enthält, wobei die Reste R und X⁻ jeweils die für die allgemeinen Formeln (Ia) und (Ib) angegebenen Bedeutungen haben.

6. Schmiermittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Reste R, R¹, R², R³, R⁴ und X⁻ in den allgemeinen Formeln die folgenden Bedeutungen aufweisen:

- R und R¹ stehen jeweils unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder einfach oder mehrfach ungesättigten Alkylrest mit 12 bis 18 C-Atomen,
- R³ und R⁴ stehen jeweils unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen oder Alkenylrest mit 2 bis 6 C-Atomen,

— X^- steht für den Rest R^2-COO^- , wobei R^2 Wasserstoff, CH_3- , $HO-CH_2-$ oder $CH_3-CH(OH)-$ bedeutet.

7. Schmiermittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es 5 bis 40 Gew.-%, insbesondere 10 bis 20 Gew.-%, an Aminen und 95 bis 60 Gew.-%, insbesondere 90 bis 80 Gew.-%, Wasser und/oder Hilfs- bzw. Zusatzstoffe, jeweils bezogen auf die Gesamtformulierung, enthält.
8. Schmiermittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß es als Hilfs- bzw. Zusatzstoff Lösungsvermittler enthält.
9. Schmiermittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß es als Hilfs- bzw. Zusatzstoff nichtionische und/oder anionische Tenside enthält.
10. Schmiermittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es einen pH-Wert im Bereich von 4 bis 11, vorzugsweise im Bereich von 5 bis 8, aufweist.
11. Schmiermittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es eine dynamische Viskosität von weniger als $300 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, vorzugsweise im Bereich von 20 bis $100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ aufweist.
12. Schmiermittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es
 - a) 2 bis 10 Gew.-% eines sekundären Amins der allgemeinen Formeln (IIb) und/oder (IIc),
 - b) 2 bis 10 Gew.-% eines tertiären Amins der allgemeinen Formeln (IIIb) und/oder (IVb),
 - c) Rest: Wasser und gegebenenfalls Hilfs- bzw. Zusatzstoffe,
 enthält, wobei die Komponenten a und b im Gewichtsverhältnis von a zu b wie 1 : 2 bis 3 : 1, vorzugsweise 2 : 1, vorliegen.
13. Verwendung des Schmiermittels nach einem der Ansprüche 1 bis 12 als Kettengleitmittel in der Lebensmittelindustrie, insbesondere für automatische Ketten- und Bandschmieranlagen.